

На правах рукописи



АХМАДИЕВ Максим Владимирович

**РАЗРАБОТКА БИОРЕАКТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕМЕДИАЦИИ
НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**

03.02.08 – «Экология» (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь, 2016

Работа выполнена на кафедре «Охрана окружающей среды» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный
руководитель : доктор технических наук, профессор
Рудакова Лариса Васильевна

Официальные
оппоненты: **Ягафарова Гузель Габдулловна**
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», заведующая кафедрой «Прикладная экология»

Васильев Андрей Витальевич
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Химическая технология и промышленная экология»

Ведущая
организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем», г. Пермь.

Защита диссертации состоится «28» декабря 2016 года в 14:00 часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.097.02 на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого Совета (А-330)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте www.kstu.ru.

Автореферат диссертации разослан «07» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 999.097.02



Степанова
Светлана
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нефтехимические и нефтеперерабатывающие предприятия являются источником загрязнения почв вследствие аварийных ситуаций на объектах хранения и переработки нефтепродуктов, а также при транспортировке углеводородного сырья по сети магистральных нефтепроводов или наземным транспортом. Воздействие нефтепродуктов на почвы проявляется в нарушении агрохимических и физических свойств (Пиковский, 1993; Кузнецов, 2003; Scherr, 2007; Ягафарова, 2010; Логинов, 2010), изменении ее ферментативной активности (Киреева, 2001; Хазиев, 2005) и структуры микробиоценоза (Киреева, 1994; Звягинцев, 2002; Васильев, 2014), появлении несвойственных штаммов микроорганизмов (Зильберман 2005; Оборин, 2008). Для восстановления нефтезагрязненных почв (НЗП) широкое применение находит метод биоремедиации, который традиционно реализуют на открытых технологических площадках. Основными недостатками метода являются необходимость отвода значительных земельных площадей, длительный период процесса, который ограничивается природно-климатическими факторами (2 - 4 вегетационных сезона для Западного Урала). Применение интенсивной биореакторной технологии позволяет сохранить положительные стороны метода и устранить недостатки за счет создания и поддержания условий биодеструкции углеводородов нефти в почве.

В связи с этим актуальной экологической задачей является разработка интенсивной биореакторной технологии и ее включение в общую технологическую схему биоремедиации нефтезагрязненных почв.

Цель работы - разработка биореакторной технологии ремедиации нефтезагрязненных почв, обеспечивающей ликвидацию последствий аварийных ситуаций на объектах нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности при разливах углеводородного сырья и продуктов нефтехимии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести анализ современных технологий обезвреживания нефтезагрязненной почвы (НЗП) и оценить воздействие традиционной технологии биоремедиации на окружающую среду.
2. Обосновать конструкцию биореактора для ремедиации нефтезагрязненных почв и определить основные технологические параметры процесса, учитывающие физико-химические свойства перерабатываемого субстрата, биохимические процессы деструкции углеводородов нефти с участием различных физиологических групп микроорганизмов.
3. Исследовать процесс биохимической деструкции углеводородов нефти в условиях биореактора и выявить зависимости эффективности процесса очистки НЗП от абиотических и биотических факторов.
4. Разработать технологическую схему биореакторной технологии ремедиации НЗП, обосновать параметры для контроля процесса и оценить эколого-экономическую эффективность предложенной технологии.

Научная новизна результатов исследований:

1. Разработан способ очистки нефтезагрязненной почвы в условиях биореактора, учитывающий физико-химические свойства исходной НЗП, этапы биохимической деструкции углеводородов нефти, условия необходимые для формирования микробиоценоза.
2. Обоснованы конструктивные особенности биореактора (зонирование рабочей зоны, приемы снижения плотности перерабатываемого субстрата, аэрации и увлажнения) и основные технологические параметры процесса; получены новые данные по изменению структуры микробиоценоза перерабатываемых НЗП в условиях биореактора.
3. Установлено увеличение скорости окисления углеводородов нефти в биореакторе в 40-60 раз, по сравнению с технологическими площадками; обосновано использование соотношения н-алкан/изоалкан в качестве параметра контроля процесса ремедиации.

Теоретическая значимость работы:

1. Получены новые данные о скорости деструкции углеводородов нефти в почве в условиях биореактора;
2. Выявлено, что в биореакторе процесс ремедиации протекает в 3 фазы, каждая из которых характеризуется особенностями формирования микробиоценоза и физико-химическими параметрами среды;
3. Дана оценка эффективности процесса ремедиации НЗП в биореакторе в зависимости от абиотических и биотических факторов.

Практическая значимость работы:

1. Разработана конструкция биореактора для переработки нефтезагрязненных почв и грунтов (патент №149931 на полезную модель «Биореактор для биодеструкции органических отходов»), которая может найти применение на предприятиях нефтехимии, особенно на территориях с неблагоприятными природно-климатическими факторами.
2. Предложена биореакторная технология ремедиации нефтезагрязненных почв и грунтов и дана ее технико-экономическая оценка.
3. Разработаны рекомендации по организации технологического контроля за процессом очистки НЗП в биореакторе.

Методы исследования. Основные этапы исследования: информационно-поисковый, аналитический и экспериментальный. В процессе исследования использованы методы физико-химического анализа: ИК-спектromетрия, газовая хроматография, масс-спектрoметрия, а также общепринятые в микробиологии и почвоведении методики.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований ремедиации нефтезагрязненной почвы в условиях биореактора.
2. Конструкция биореактора для ремедиации нефтезагрязненных почв и обоснование основных технологических параметров процесса.

3. Параметры контроля процесса биоремедиации по физико-химическим (соотношение н-алкан/изоалкан) и биологическим показателям.

4. Технологическая схема биореакторной технологии ремедиации нефтезагрязненной почвы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность научных положений и выводов базируется на достаточных по своему объему данных, использовании современных методов исследования и статистической обработке результатов. Материалы диссертации докладывались на Всерос. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика» (Пермь, 2011, 2013, 2014, 2015 г.г.), Междунар. науч.-практ. конф. «Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе» (Пермь, 2012, 2014, 2016 г.г.), I Междунар. науч. конф. «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности» (Пермь, 2012 г.), 12-ой Интернациональной мультидисциплинарной науч. «ГеоКонференция SGEM» (София, Болгария, 2012 г.), X Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Биоиндикация состояния природных и природно-техногенных систем» (Киров, 2012 г.), Междунар. молодежной конф. «Экологические проблемы горнопромышленных регионов» (Казань, 2012 г.), III науч. конгрессе «Управление отходами и ресурсами» (Штутгарт, Германия, 2013 г.), II Междунар. конф. «Окончательное захоронение как элемент современного управления отходами» (Эспу, Финляндия, 2013 г.), V науч. конгрессе «Управление отходами и ресурсами» (Инсбрук, Австрия, 2015 г.), II Междунар. конф. «От обращения с отходами к управлению ресурсами» (Пермь, 2015), Российско-американской науч. школе-конф. «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и реакторных систем» (Казань, 2016 г.).

Внедрение результатов исследования. Результаты исследований внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлению «Техносферная безопасность», в курсы лекций по дисциплинам «Экология», «Промышленная экология», «Основы микробиологии и биотехнологии», «Биотехнологические методы утилизации и переработки твердых бытовых и промышленных отходов», на предприятиях Пермского края, проектирующих и реализующих технологии биоремедиации НЗП (ООО Предприятие «КОНВЭК», ООО «Меркурий»).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 29 научных работ, в том числе 4 в изданиях, рекомендованных ВАК, одно в издании, входящем в базу цитирования Scopus.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включает 231 источник, в том числе 30 иностранных. Объем диссертации составляет 173 страницы машинописного текста, включающих 17 таблиц и 44 рисунка.

Часть лабораторных исследований выполнена за счет средств гранта «Немецкого общества по управлению отходами» («Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft» e. V.) и программы Erasmus Mundus Action 2 в Институте прикладных и естественных наук г. Вена (University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность разработки и внедрения биореакторной технологии ремедиации НЗП, определена цель исследований, сформулированы задачи, отмечена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе показано негативное воздействие объектов нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов на почвы, а именно, изменение агрофизических свойств, ее микробиологических характеристик и ферментативной активности. Проведен эколого-экономический анализ современных технологий, направленных на ликвидацию последствий загрязнения почв углеводородами нефти. Особое внимание уделено анализу методов биологической очистки нефтезагрязненных почв, проведен технико-экономический анализ современных технологий биоремедиации.

Во второй главе представлены характеристика объектов исследования, программа, объем и методы исследования. Для решения поставленных в работе задач был использован комплекс современных методов исследования, включающий проведение экспериментальных лабораторных исследований, теоретического и статистического анализов. Лабораторно-аналитические исследования проводились в аккредитованной лаборатории на базе кафедры «Охрана окружающей среды» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и лабораториях University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna (Австрия) на образцах нефтезагрязненной почвы с использованием общепринятых в почвоведении и микробиологии методов исследований.

Объект исследований - почвы, отобранные с площадок нефтехимического предприятия, загрязненные нефтью Ожгинского месторождения Пермского края и нефтью Бугурусланского месторождения Оренбургской области.

Для оценки *физико-химических* показателей были использованы методики: определение концентрации нефтепродуктов - метод ИК-спектрометрии; соотношение н-алканов/изоалканов - метод газовой хроматографии; pH почвенной вытяжки - метод потенциометрии; содержание кислорода в субстрате определяли газоанализатором Testo 350; определение содержания углерода и азота – при помощи анализатора Elementar vario MAX CNS; оценка промежуточных продуктов биодеструкции – метод масспектрометрии. Для оценки *биологических* показателей использовали: каталазная активность почвы - газометрический метод; дыхание почвы - метод Галстяна; реакционная активность образцов почвы - при помощи измерительных систем OxiTop и SaproMat. Для оценки *микробиологических* показателей использовали методики: посев на твердые элективные

среды; метод прямого счета; микроскопию культур микроорганизмов проводили при помощи электронного микроскопа Carl Zeiss и стереомикроскопа Olympus SZX10; культивирование культур микроорганизмов проводили в лабораторном ферментере Biostat A+. Статистическую обработку полученных данных осуществляли с использованием компьютерной программы Excel 2007 (Microsoft Inc., 1999), рассчитывая среднее арифметическое и стандартную ошибку среднего. Достоверность различий между средними величинами оценивали с помощью t-критерия Стьюдента для уровня значимости $\alpha=0,05$.

В третьей главе обоснованы конструктивные особенности биореактора для ремедиации НЗП. В составе нефтей, которыми была загрязнена почва, преобладали легкие и средние фракции углеводородов нефти (C11-C33). В табл. 1. приведена физико-химическая и микробиологическая характеристика исходной почвы, загрязненной нефтью Бугурусланского и Ожгинского месторождений.

Таблица 1 - Физико-химическая и микробиологическая характеристика исходной почвы

Показатели	Ед. изм.	Показатели НЗП	
		Нефть Бугурусланского месторождения	Нефть Ожгинского месторождения
Общая концентрация нефтепродуктов	г/кг	$40,0 \pm 2,3$	$75 \pm 3,6$
pH	ед. pH	$6,0 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,2$
Влажность субстрата	%	$20,0 \pm 1,7$	$30,0 \pm 2,3$
$C_{\text{общ.}}$	% сух. мас.	14,5	21,3
$N_{\text{общ.}}$	% сух. мас.	0,20	0,36
Общий счет	кл/г	$(10,6 \pm 0,64) \cdot 10^8$	$(6 \pm 1,4) \cdot 10^7$
Бактерии рода <i>Azotobacter</i> , обрастание комочков	%	65	0
Численность углеводородокисляющих микроорганизмов (УВОМ)	КОЕ/г	$(5,85 \pm 1,08) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^3$
Численность актиномицетов	КОЕ/г	$(5,16 \pm 0,32) \cdot 10^6$	не обнар.
Численность микроскопических грибов	КОЕ/г	не обнар.	не обнар.
Численность сапрофитов	КОЕ/г	$(4,45 \pm 0,94) \cdot 10^7$	$(1,84 \pm 0,4) \cdot 10^4$

Разработка биореактора представляет собой сложную техническую задачу, что обусловлено созданием необходимых для углеводородокисляющих микроорганизмов (УВОМ) условий на различных этапах деструкции углеводородов нефти: плотность среды, компонентный состав субстрата, аэрация и влажность субстрата. В лабораторных условиях был смоделирован процесс биоремедиации в условиях биореактора и проведена оценка изменения основных эколого-трофических групп микроорганизмов (рис.1). Условия эксперимента: содержание нефтепродуктов в НЗП $40,0 \pm 2,3$ г/кг, влажность субстрата $70 \pm 5\%$, температура субстрата $(+20 \pm 2)$ °С, объемная доля структуратора 30 об.% (опил, размером 5-7 мм), реакция среды $7,0 \pm 0,5$, аэробность субстрата 10-15 об.% O₂. Проведенные экспериментальные исследования позволили выделить фазы микробной сукцессии для почв загрязненных углеводородами нефти.

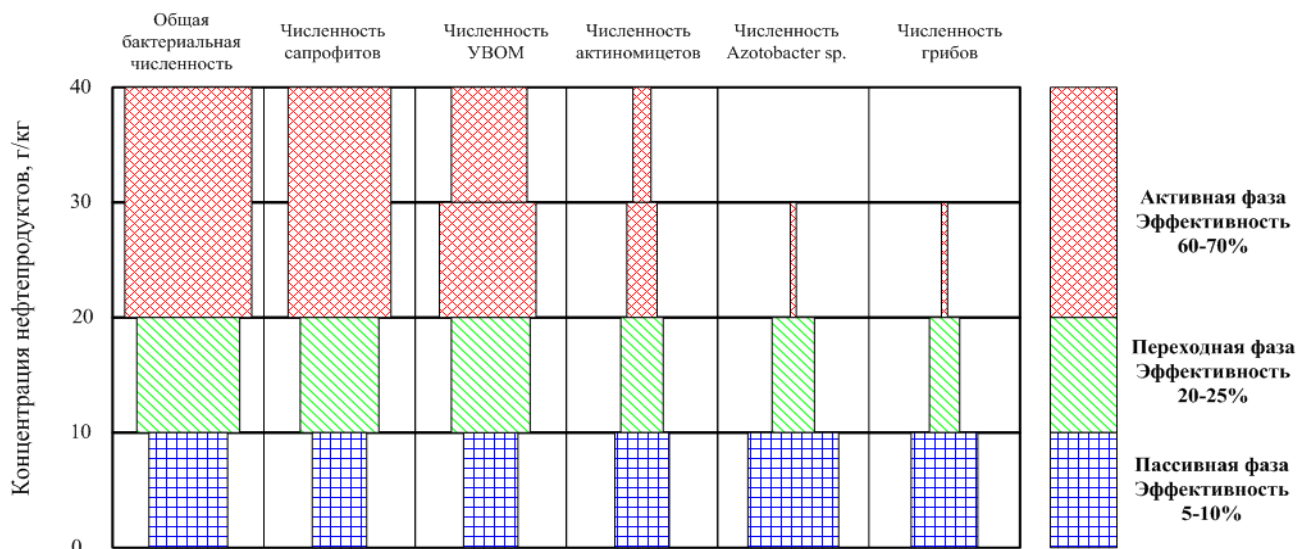


Рисунок 1 - Основные физиологические группы микроорганизмов в процессе биоремедиации НЗП в зависимости от изменения концентрации нефтепродуктов

Активная фаза. Для данной фазы характерен рост общей бактериальной численности, а также увеличение численности менее чувствительных к загрязнению углеводородами нефти групп микроорганизмов. Фаза протекает в диапазоне концентраций нефтепродуктов в почве 100–20 г/кг, эффективность биоремедиации составляет 60–70 % (от общей эффективности биоремедиации).

Переходная фаза. Сопровождается значительным снижением содержания нефтепродуктов в почве. Наблюдается постепенное снижение численности УВОМ. Для данной фазы характерны концентрации нефтепродуктов в почве 20-10 г/кг с эффективностью очистки 20-25 % (от общей эффективности биоремедиации).

Пассивная фаза. Происходит снижение общей бактериальной численности и численности УВОМ, увеличивается численность бактерий рода *Azotobacter sp.*, развиваются микроскопические грибы и актиномицеты. Данная фаза протекает в диапазоне концентраций нефтепродуктов в почве 10-1 г/кг с эффективностью процесса очистки 5-10 % (от общей эффективности биоремедиации).

По результатам лабораторного эксперимента общая эффективность ремедиации составила 82 % за 85 суток, при этом остаточная концентрация нефтепродуктов в почве составила $7,3 \pm 0,5$ г/кг. Проведенная оценка продуктов биодеструкции по завершению ремедиации с помощью метода хроматомасспектрометрии показала наличие в субстрате карбоновых кислот: пропановой, бутановой, нонановой, тетрадекановой, гексадекановой, октадекановой кислот, 2,3,4-триметилпентановой кислоты, 1,2-дибензойной кислоты, что, по литературным данным, свидетельствует о завершении основных биохимических процессов деструкции углеводородов нефти в НЗП. С целью обоснования конструкции биореактора моделировали процесс биоремедиации в лабораторных установках при различных условиях аэрации субстрата (аэрофильных и микроаэрофильных). Аэрофильные условия (концентрация кислорода воздуха $156,5 \text{ г/м}^3$) создавали за счет прямого контакта субстрата с

воздухом и периодического перемешивания всего объема субстрата. Микроаэрофильные условия создавали путем частичной герметизации биореактора, при этом концентрация кислорода снижалась с 156,5 г/м³ до 48,21 г/м³ от начала к концу эксперимента. Основными контролируемыми показателями в эксперименте служили концентрация нефтепродуктов, содержание O₂ в субстрате, общая бактериальная численность и численность УВОМ (рис. 2).

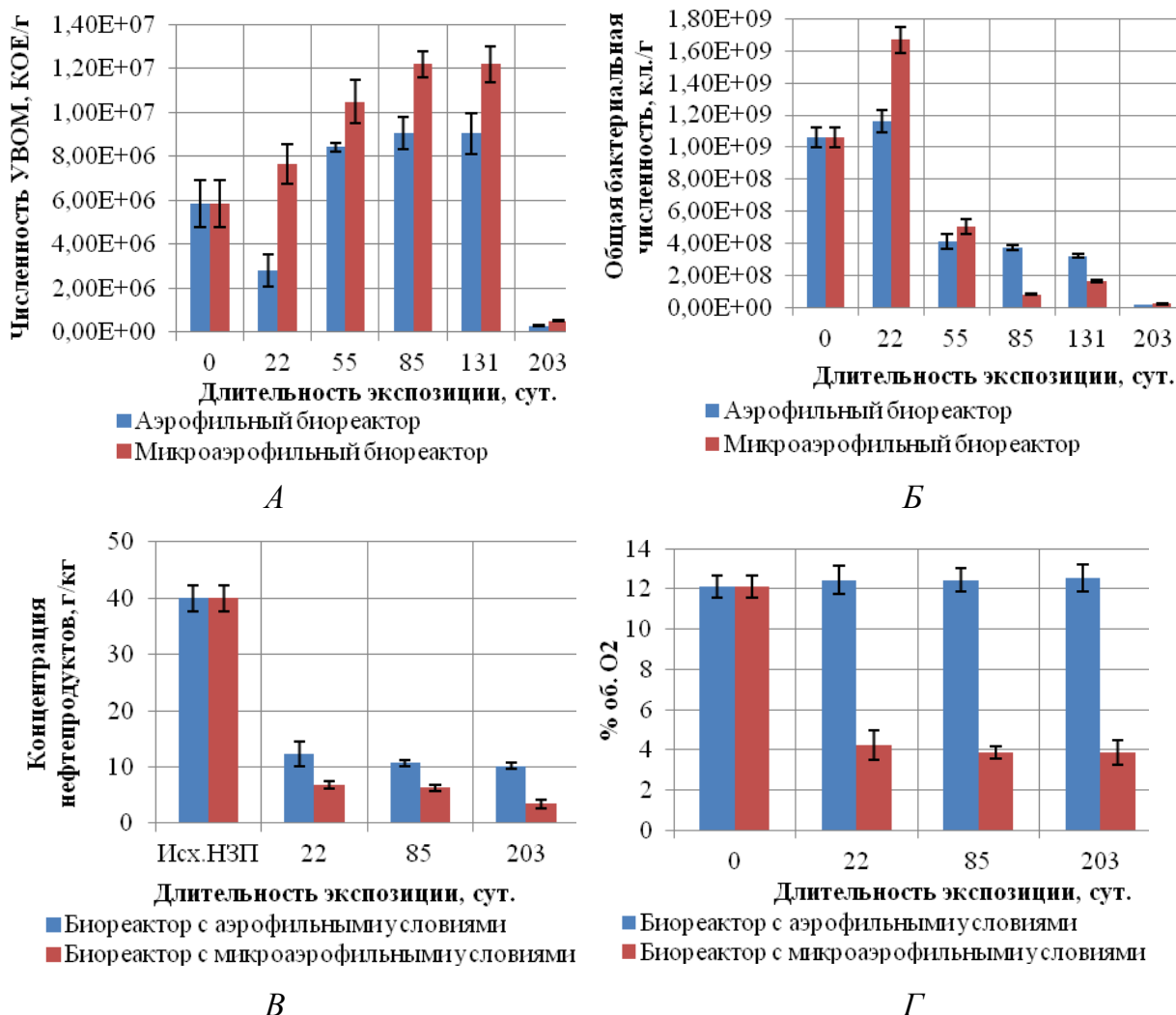


Рисунок 2 - Изменения показателей нефтезагрязненной почвы в процессе очистки:
 А - изменение общей бактериальной численности; Б - изменение численности УВОМ;
 В - изменение содержания нефтепродуктов; Г - изменение % об. O₂ в субстрате.

Результаты лабораторного эксперимента показали увеличение эффективности биоремедиации на 13,5 % при проведении процесса в микроаэрофильных условиях по сравнению с биоремедиацией, проведенной в лабораторной установке с аэрофильными условиями. Для создания условий процесса ремедиации на различных этапах биохимической деструкции углеводородов нефти (активном и пассивном) появляется необходимость пространственного разделения биореактора на 2 зоны, отличающихся содержанием кислорода.

В четвертой главе на основании результатов лабораторных экспериментов обоснованы исходные данные и представлена конструкция биореактора для очистки почв,

загрязненных нефтью и нефтепродуктами. В качестве исходных данных при обосновании конструкции реактора были использованы: рецептура и влажность субстрата, содержание кислорода воздуха в субстрате, начальное содержание нефтепродуктов в почве, плотность перерабатываемого субстрата, его слеживаемость в процессе переработки. Биореактор (рис. 3) относится к реакторам дискретно-непрерывного действия и представляет собой емкость из коррозионно-стойкого материала, установленную на опорную раму.

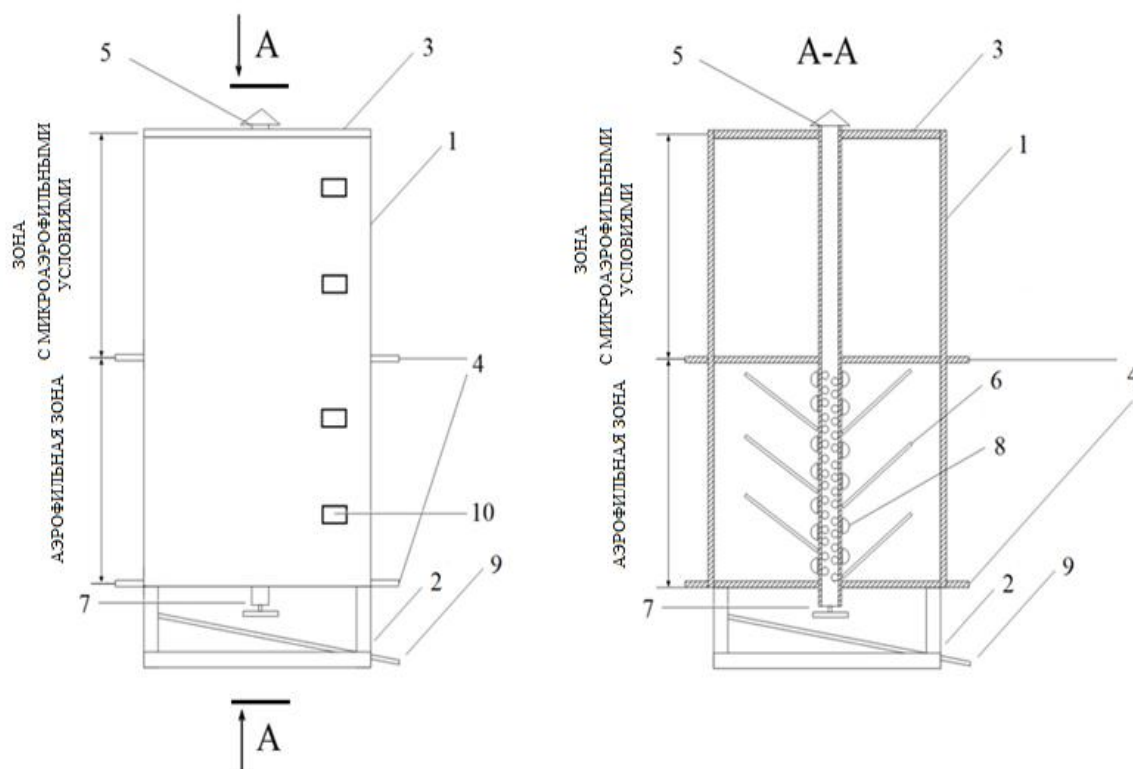


Рисунок 3 - Конструкция биореактора: 1- корпус биореактора; 2 – опорная рама конструкции; 3 - загрузочный люк; 4 - отсечные шиберы; 5 - аэрационная труба; 6 - разгружающие элементы; 7 - электропривод; 8 – орошающее устройство; 9 – лоток для переработанного субстрата; 10 – технологические люки.

Корпус биореактора разделен шиберами на две секции (микроаэрофильную и аэрофильную). Внутри биореактора по центру установлена аэрационная труба. В первой секции биореактора (микроаэрофильной) отсутствует система дополнительной аэрации субстрата, во второй секции биореактора (аэрофильной) предусмотрена возможность пассивной аэрации перерабатываемого субстрата, что достигается за счет перфорации аэрационной трубы. В нижней части аэрационной трубы имеется электрический привод для регулировки отсечных шиберов. Оросительные форсунки установлены на аэрационную трубу во второй секции биореактора. В зоне разгрузки под разгрузочным шибером находится лоток и ленточный транспортер для транспортировки очищенного субстрата. В каждой секции биореактора предусмотрены технологические люки для отбора проб, а также датчики контроля температуры и влажности в процессе очистки. Основные технические характеристики биореактора представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Технические характеристики опытно-промышленного биореактора

Технические характеристики	Ед.изм.	Значение
Габаритные размеры: высота*ширина*длина	м	5,0*3,0*3,0
Высота секции (микроаэрофильная /аэрофильная)	м	1,5/3,5
Количество разгружающих элементов во второй секции	шт.	6
Объем рабочего пространства	м ³	45
Насыпная плотность перерабатываемого субстрата	кг/м ³	1410±30
Содержание кислорода: микроаэрофильная секция	г/м ³	50±3,6
аэрофильная секция		150±7,2
Производительность биореактора	м ³ /год т/год	650 916,5
Длительность цикла очистки при исходной концентрации нефтепродуктов: 40 - 100 г/кг менее 40 г/кг	сут.	60±10 20±5
Эффективность очистки при исходной концентрации нефтепродуктов: 40 - 100 г/кг менее 40 г/кг	%	90,0±5,0 70,0±10,0
Окислительная мощность по нефтепродуктам: 40 - 100 г/кг менее 40 г/кг	г/кг сут.	1,7±0,1 1,1±0,2

Эффективность процесса в биореакторе возрастает на 36,2 % при внесении суспензии УВОМ с титром клеток 10^8 кл./мл в количестве 20 мл/кг на начальных этапах ремедиации, на 31,8 % при внесении суспензии УВОМ на завершающих этапах, на 14 % при внесении в субстрат очищенной НЗП в количестве 30 %.

Для контроля процесса ремедиации и определения времени перемещения субстрата из микроаэрофильной секции биореактора в аэрофильную может быть использован показатель: соотношение н-алканов/изоалканов (C17/Пристан и C18/Фитан) в НЗП (рис.4).

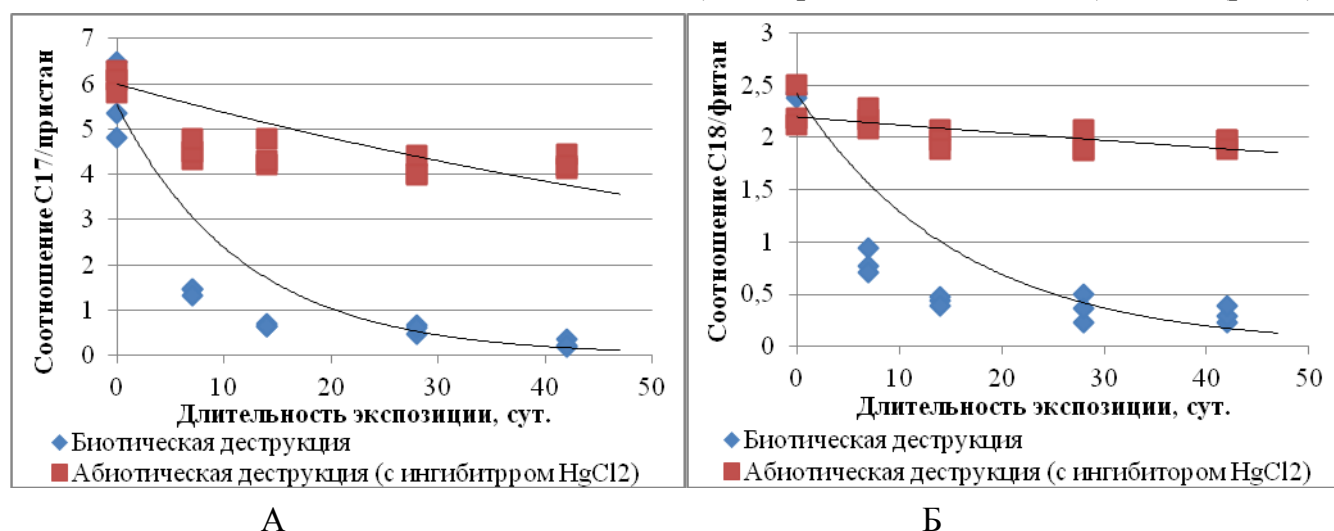


Рисунок 4 - Изменение соотношения алканов/изоалканов в нефтезагрязненной почве в процессе очистки (нефть Ожгинского месторождения): А - C17/пристан; Б - C18/фитан.

При показателе от 1 до 2 для соотношения C17/пристан и от 1 до 1,5 для соотношения C18/фитан значительная часть углеводородов деградирует, что свидетельствует о переходе

процесса биодеструкции углеводородов нефти в почве в завершающую стадию. При соотношении алканы/изоалканы менее 1 можно говорить о том, что процессы активной биодеструкции углеводородов нефти завершены и в почве остались преимущественно «остаточные концентрации» нефтепродуктов.

В ходе экспериментальных исследований контролировали также показатели биологической активности НЗП: дыхательную и реакционную (АТ₄) активности, активность фермента каталазы (табл. 3).

Таблица 3 - Показатели биологической и реакционной активности НЗП

Исследуемый субстрат	Дыхательная активность			Активность каталазы, мл O ₂ /5 мин./1г почвы
	АТ ₄		Дыхание по Галстяну, мг CO ₂ /3часа/30г почвы	
	ОхiТор, мг O ₂ /г сух.массы	Sapromat, мг O ₂ /г сух. массы		
НЗП 40,0±2,3 г/кг	0,56	0,43	2,39±0,04	4,90±0,15
НЗП 3,4±0,8 г/кг	1,2	1,1	3,05±0,09	9,56±0,40
Фон (дерново-подзолистая почва)	0,3	0,2	4,08±0,01	9,70±0,47

Полученные данные показали, что в отличие от контролируемых физико-химических показателей, биологические показатели зависят от множества факторов, в том числе от генезиса почвы и состава аборигенного микробиоценоза, и не могут быть рекомендованы к практическому применению при контроле процесса ремедиации нефтезагрязненной почвы в условиях биореактора. Для оценки потенциальных выбросов летучих углеводородов нефти и определения времени очистки НЗП в биореакторе провели экспериментальные исследования по оценке влияния абиотических и биотических факторов на процесс биохимической деструкции углеводородов в почве, загрязненной нефтью Бугурусланского и Ожгинского месторождений (рис. 5).

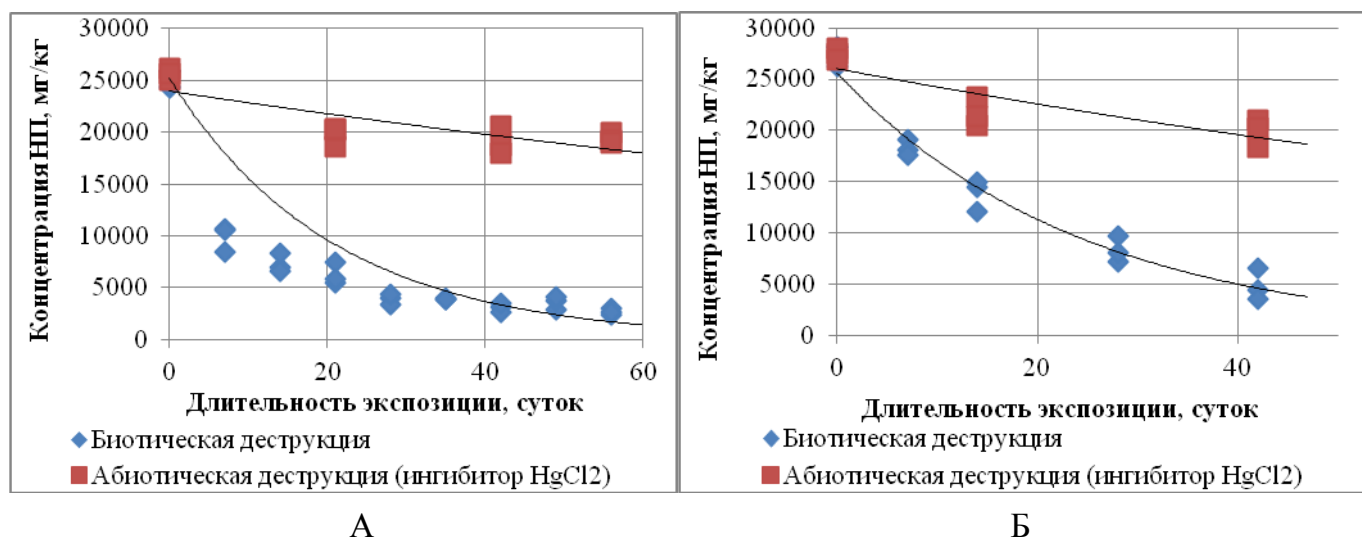


Рисунок 5 - Исследование биотической и абиотической деструкции нефти в почве загрязненной нефтью месторождений: А - Бугурусланское; Б - Ожгинское

Результаты исследований показали, что на долю абиотических процессов разложения углеводородов нефти приходится 15-20 %, за счет биологических процессов происходит

деструкция 60-65 % углеводов. Остаточные концентрации углеводов нефти в почве к концу эксперимента составляют 3-5 г/кг (5-10 %).

В пятой главе представлена биореакторная технология ремедиации НЗП и дано эколого-экономическое обоснование ее применения для ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на объектах нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий. Результаты сравнительного анализа традиционной и биореакторной технологии ремедиации при одинаковом исходном содержании нефтепродуктов в почве (50-100 г/кг) и эффективности (90 %) представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Сравнение традиционной и биореакторной технологий

Параметр	Биореакторная технология	Традиционная технология
Скорость биоокисления углеводов нефти в НЗП	1,1-1,7 г/кг/сут.	0,03 г/кг/сут.
Сроки биоремедиации	3-5 недель (круглогодично)	3 вегетационных периода
Требуемая площадь для размещения НЗП при одинаковом объеме переработки	0,2 га	2,5 га
Система очистки газовой эмиссии	Предусмотрена система газоочистки	Отсутствует
Стоимость очистки 1 м ³ НЗП, руб.	1087,25	1050,0

Сравнительный анализ показал, что биореакторная технология отличалась сокращением сроков биоремедиации и ростом скорости микробных сукцессий в нефтезагрязненной почве. Скорость окисления углеводов в биореакторе в 40-60 раз выше, чем на технологической площадке биоремедиации за равный срок экспозиции.

Обезвреживание НЗП на площадках биоремедиации минимизирует, но не исключает негативного воздействия на объекты окружающей среды. Влияние на атмосферный воздух обусловлено эмиссией легких фракций углеводов нефти с поверхности технологических площадок, что по расчетным данным составляет 303 г/м² в год. В весенне-летний период происходит выпадение значительного количества осадков, за счет инфильтрации которых образуется нефтезагрязненный фильтрат, представляющий собой потенциальный риск загрязнения подземных и поверхностных водных объектов. Биореакторная технология ремедиации позволяет в большей степени локализовать выбросы в атмосферный воздух, а также обосновать технические решения для очистки газовых выбросов и сточных вод.

На рис.6 приведена блок-схема процесса биоремедиации НЗП в условиях биореактора.

На площадку по приему и подготовке субстрата поступает НЗП, где в нее добавляют структуратор - крупнозернистый опил (5-7 мм) - в количестве 30 % об., доводят влажность до 60 %, а затем подготовленная НЗП направляется в биореактор.

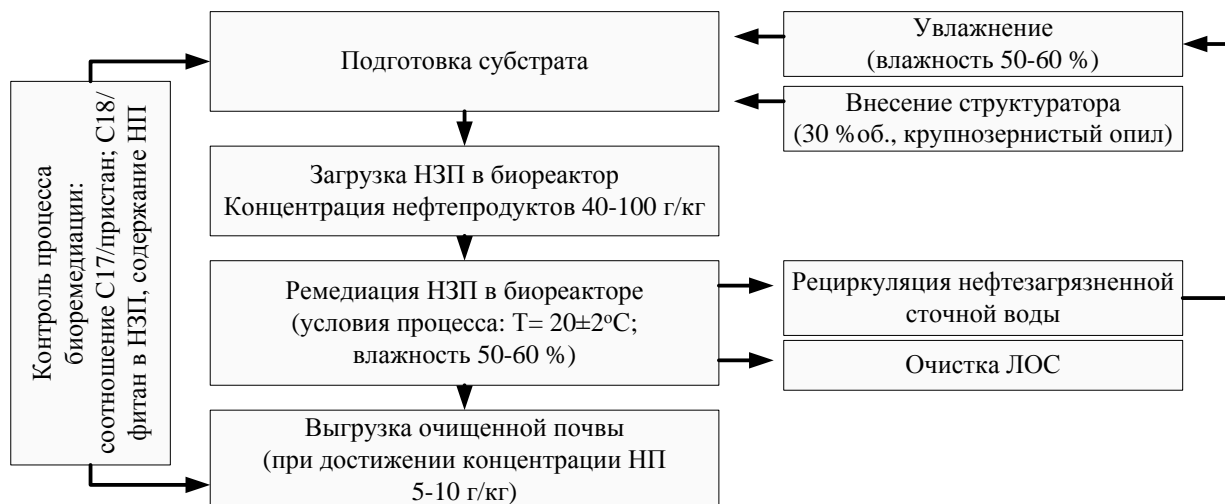


Рисунок 6 - Блок-схема процесса ремедиации НЗП в условиях биореактора

По достижению заданных значений очищенная почва выгружается на площадку временного хранения, с которой вывозится специализированным транспортом. Образующиеся в процессе очистки нефтезагрязненные сточные воды используются в качестве орошающей жидкости на площадке подготовки субстрата и в биореакторе. Выбросы летучих органических соединений отводятся за счет системы принудительной вентиляции и проходят очистку. Длительность биодеструкции нефтяного загрязнения, поступающей на очистку НЗП, определяют исходя из соотношения *n*-алканов/изоалканов в НЗП. Контроль в процессе биоремедиации осуществляется еженедельно по параметрам: концентрация нефтепродуктов, влажность и рН субстрата, содержание кислорода в рабочих зонах биореактора.

Годовой объем очищаемой почвы при применении одного биореактора составляет 650 м³. По укрупненной оценке эколого-экономических показателей биореакторной технологии в ценах 2016 года себестоимость очистки 1 м³ нефтезагрязненной почвы составит 1087,25 руб., при капитальных затратах на изготовление и монтаж биореактора в размере 466 452,00 руб., при годовых эксплуатационных затратах в 240 265,00 руб./год. При реализации биореакторной технологии биоремедиации нефтезагрязненных почв предотвращенный экологический ущерб от загрязнения почв углеводородами нефти составит 3,4 млн. руб./год от применения одного биореактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Очистка нефтезагрязненных почв, образовавшихся в результате аварийных ситуаций на объектах хранения и переработки нефтепродуктов нефтехимических предприятий, традиционно осуществляется на открытых технологических площадках биоремедиации в течение длительного времени (3-4 вегетационных сезона) и не исключает негативное воздействие на окружающую среду: изъятие значительных земельных площадей, эмиссию летучих органических соединений в атмосферный воздух (303 г/м² в год), образование нефтезагрязненной сточной воды.

2. Обоснована конструкция биореактора: габариты 3х3х5,0 м; зонирование на микроаэрофильную (1,5 м) и аэрофильную зоны (3,5 м); наличие разгружающих элементов в аэрофильной секции (через 0,7 – 1,0 м). Установлены основные технологические параметры процесса: дискретно-непрерывный режим работы, пассивный режим аэрации, содержание кислорода в микроаэрофильной зоне - $50 \pm 3,6$ г/м³, в аэрофильной зоне - $150 \pm 7,2$ г/м³.

3. Установлено изменение соотношения основных эколого-трофических групп микроорганизмов в процессе ремедиации НЗП в условиях биореактора: доминирование бактериальных форм $(10,60 \pm 0,64) \cdot 10^8$ кл./г на начальных этапах биоремедиации, менее чувствительных к наличию кислорода воздуха; преобладание микроскопических грибов $(3,00 \pm 1,22) \cdot 10^2$ КОЕ/г и актиномицетов $(3,23 \pm 0,41) \cdot 10^7$ КОЕ/г, избирательных в отношении кислорода воздуха в субстрате, на завершающем этапе биоремедиации.

4. Установлена зависимость эффективности биохимической деструкции углеводов нефти в нефтезагрязненной почве в зависимости от режима аэрации нефтезагрязненной почвы. Доказано повышение эффективности процесса очистки на 13,5 % в случае применения микроаэрофильного режима аэрации на начальном этапе ремедиации.

5. Разработана технологическая схема биореакторной технологии, позволяющая при применении одного биореактора перерабатывать 650 м³ НЗП в год, с окислительной мощностью по углеводам 1,1 - 1,7 г/кг/сут. В технологии предусмотрены системы очистки выбросов летучих органических соединений в атмосферный воздух и рециркуляция нефтесодержащих сточных вод, что позволяет предотвратить негативное воздействие биореакторной технологии на окружающую среду.

6. Предложены параметры контроля эффективности ремедиации основанные на изменении соотношения н-алканов/изоалканов (C17/пристан; C18/фитан) в НЗП в процессе ее очистки. Установлено, что процессы активной биодеструкции углеводов нефти завершаются и в почве остаются преимущественно «остаточные концентрации» углеводов при соотношении алкан/изоалкан менее 1.

7. Применение биореакторной технологии ремедиации, по сравнению с традиционной технологией, позволяет повысить скорость окисления нефтепродуктов в НЗП в 40-60 раз, и как следствие, существенно сократить сроки биоремедиации до 3-5 недель. Предотвращенный экологический ущерб от загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами составит 3,4 млн. руб./год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Бикмансурова Э.Х., Рудакова Л.В., Ахмадиев М.В. Исследование процессов биоремедиации нефтезагрязненных почв в лабораторных биореакторах различного типа// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 12. С. 21-26.

2. Ахмадиев М.В., Рудакова Л.В., Сакаева Э.Х. Разработка исходных данных для проектирования опытно-промышленного биореактора по биоремедиации нефтезагрязненных почв// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 7. С. 34-37.

3. Ахмадиев М.В., Рудакова Л.В., Сакаева Э.Х. Влияние интенсивности аэрации субстрата в биореакторе на деструкцию углеводов нефти// Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 1. С. 34-39.

4. Рудакова Л.В., Ахмадиев М.В., Сакаева Э.Х. Использование биореактора в технологии биоремедиации нефтезагрязненных почв// Экология и промышленность России. 2013. № 10. С. 17-21.

Публикации в других изданиях:

5. Ахмадиев М.В. Детоксикация нефтезагрязненных земель биотехнологическими методами в условиях Западного Урала// Экологические проблемы горнопромышленных регионов: сб. докл. Междунар. молодёжной конф., 12-13 сент. 2012 г./ Казан. нац. исслед. технол. ун-т, Каф. «Инж. Экология». – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. С. 84-87.

6. Ахмадиев М.В., Рудакова Л. В., Сакаева Э. Х. Восстановление нефтезагрязненных земель биотехнологическими методами// Биоиндикация состояния природных и природно-техногенных систем: материалы X Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, [г. Киров], 4-5 дек. 2012 г./ Вятский гос. гуманитар. ун-т [и др.] – Киров, 2012. – Кн. 1. С. 34-39.

7. Larisa Rudakova, Elvira Sakaeva, Maksim Akhmadiev. Development and utilization of a bioreactor with aboriginal microflora for oily soil bioremediation// 12 th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012: conf. proc. [abstr. + full papers], Albena, Bulgaria, 17-23, June, 2012/ Min. of environment and water Bulgaria [et. al.]. – Sofia, 2012 – Vol. V. S. 121-126 (**Scopus, Web of Science**)

8. Maksim Akhmadiev, Larisa Rudakova, Elvira Sakaeva. Sanierung des mit Ölprodukten kontaminierten Bodens anhand des biotechnologischen Verfahrens// Abfall- und Ressourcenwirtschaft: Tagungsband 3. Wissenschaftskongress, am 21. Und 22. März 2013 in Stuttgart/ Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. – Stuttgart, 2013. S. 85-90.

9. Maksim Akhmadiev. Altlastsanierung eines MKW-kontaminierten Bodens mit Hilfe einer mikrobiellen Sanierungsmethode//Abfall-und Ressourcenwirtschaft: Tagungsband 5. Wissenschaftskongress, am 19. Und 20. März 2015 in Innsbruck/ Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. – Innsbruck, 2015. S. 117-121.

10. Ахмадиев М.В., Рудакова Л. В. Исходные данные для кинетической модели биодеструкции углеводов нефти в почве в условиях биореактора// Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов «РАШХИ-2016» = Modeling and optimization of chemical engineering processes and systems «ARCHESS-2016» : рос.-амер. науч. шк.-конф., 23-25 мая 2016 г. : сб. тез. докл. / Казан. нац. исслед. технолог. ун-т [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. С. 30-32.

Подписано в печать 20.10.2016. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ № 1322/2016.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии издательства
Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.

Тел. (342) 219-80-33.